Über Amarin und Anisin

sowie deren Reduktion.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

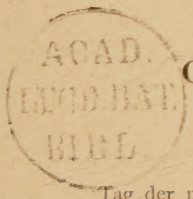
der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Georg Prause

aus Breslau.



Tag der mündlichen Prüfung: 2. Mai 1907.

Erlangen.

K. B. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1907.

73

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Professor Dr. Lenk.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Theoretischer Teil.

Unter den vielen Verbindungen der organischen Chemie haben sich die Forscher seit längerer Zeit mit dem Aufbau und der Spaltung heterocyklischer Ringe namentlich auch der Oxazole und Imidazole beschäftigt.

Interessant ist die Leichtigkeit der Bildung der Imidazole. Man braucht nur o-Diamine mit Ameisensäure etc. zu erhitzen und zu destillieren, um die entsprechenden Imidazole zu erhalten. Wendet man statt des Diamins eine o-Nitroaminobase an, z. B. o-Nitranilin, so entsteht zunächst beim Kochen mit Ameisensäure Formyl-o-Nitranilin, das bei der Reduktion der Nitrogruppe Benzimidazol gibt. Wichtig ist noch bei den Imidazolen der aromatischen Reihe, daß der Wasserstoff der Imidogruppe, besonders, wenn im Kern sich eine negative Gruppe befindet, durch Kalium ersetzbar ist, also neben seinen basischen noch saure Eigenschaften zeigt; z. B. geht Nitrobenzimidazol schon in der Kälte in Ammoniak und Natronlauge in Lösung.

Da Alkalien und Säuren ohne Einfluß auf die Imidazole sind, gelang es lange nicht, ihre Spaltung

zu bewirken. Bamberger und Berle[1]) ließen Benzoylchlorid und Natronlauge auf Benzimidazole einwirken und erreichten dadurch die Spaltung des Imidazolringes unter Bildung von Dibenzoyl-o-Phenylendiamin. Diese Methode führt aber nur bei einigen einfachen Imidazolen zum Ziel, während dieselbe sich nicht bewährt, wenn am μ-Kohlenstoff sich noch ein anderes Radikal befindet.

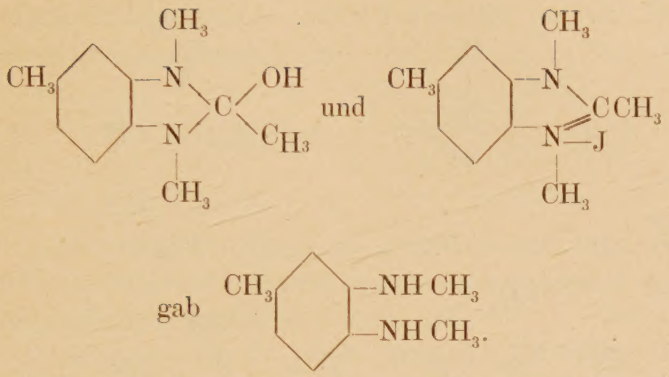
O. Fischer[2]) entdeckte eine andere Methode. Er methylierte Benzimidazol und erhielt das Methylbenzimidazoljodmethylat, das sich durch Natronlauge spalten läßt. Hierbei wurden die bis dahin noch meist unbekannten sym. Dialkyl-o-Phenylendiamine erhalten. Bei durch Einwirkung von Alkylhalogenen auf die Benz- und Naphtmidazole gewonnenen Ammoniumhalogeniden tritt durch heiße konzentrierte Laugen zunächst die Karbinolumlagerung in Pseudobasen ein, welche erst nachher beim weiteren Einwirken des Alkalis in Säuren und substituierte Diamine zerfallen. Bei N-alkylierten Benzimidazolen, welche gleichzeitig ein Alkyl am μ-Kohlenstoff und im Benzolkern oder zwei Alkyle im Benzolkern bei unsubstituiertem μ-Kohlenstoff enthalten, gelingt nach O. Fischer[3]) die Spaltung, wenn man die Ammoniumhalogenide bezw. die Karbinolbasen einige Stunden unter Druck mit alkoholischem Kali auf 150° erhitzt. So wurde aus dem μ-Methyl-N-Dimethyltolimidazol und auch aus dem Jodide das sym. Dimethyldiaminotoluol erhalten.

---

1) Ann. 273, 342; Ber. 25, 278.

2) Ber. 34, 930.

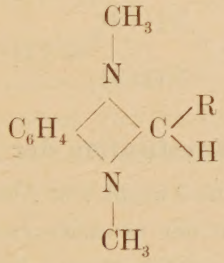
3) J. f. prakt. Chemie 73, 429.



und

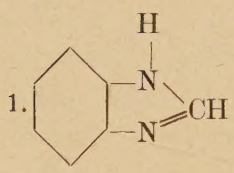
gab

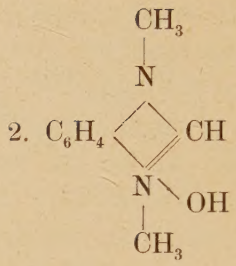
O. Fischer[1]) hat ferner nachgewiesen, daß die aus Aldehyden und sym. disubstituierten o-Diaminen erhältlichen Hydro-Benzimidazole von der Formel

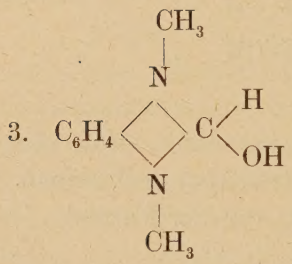


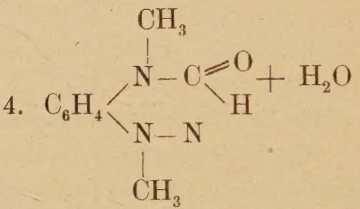
sich leicht durch Alkalien und Säuren spalten lassen, während die entsprechenden Karbinole, worin R = Methyl, Phenyl u. s. w. ist, zuerst mit Natrium reduziert werden müssen, um nachher gespalten werden zu können. Auf Grund der von O. Fischer ausgeführten Arbeiten sind die bei der Hydrolyse der N-N-dialkylierten Ammoniumhalogenide durch Alkalien entstehenden Sauerstoffbasen als Karbonale aufzufassen und die Spaltung nach folgendem Schema zu erklären:

1) J. f. prakt. Chemie 73, 430.

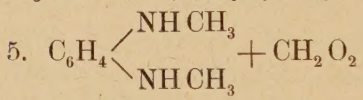






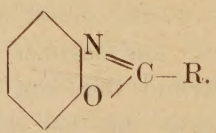


(Formyldymethyl-o-phenylendiamin).



Über die Konstitution der Oxazole

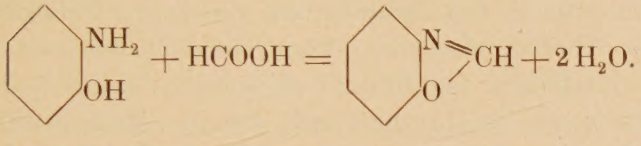
sind bisher eine große Anzahl von Arbeiten erschienen. Unter den Oxazolen der aromatischen Reihe versteht man die durch Orthokondensation von o-Amidophenolen mit Säuren erhaltenen Anhydrobasen von der Konstitution:



Ladenburg[1]) entdeckte zuerst diese Körperklasse. Das Benzoxazol erhielt er durch Erhitzen von o-Amidophenol mit wasserfreier Ameisensäure und darauf-

1) Ber. 10, 1124.

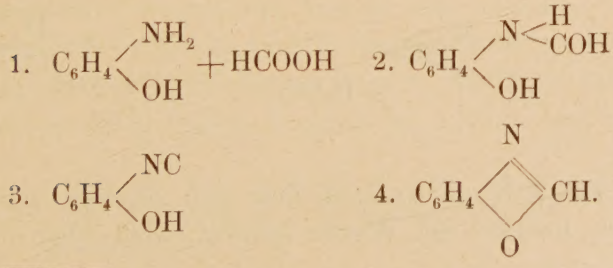
folgender Destillation. Nach Ladenburg tritt die Reaktion folgendermaßen ein:



Er spaltete das Benzoxazol durch Kochen mit verdünnter Salzsäure; hierbei wurde o-Amidophenol und Ameisensäure wieder zurückerhalten.

Niementowski[1]) erhielt Benzoxazol, indem er o-Amidophenol und Formamid der trocknen Destillation unterwarf, wobei Ammoniak frei wurde.

Bamberger[2]) kam auf folgende Weise zum Benzoxazol. Er oxydierte o-Aminobenzaldehyd und Sulfomonopersäure und erhielt neben Anthranil Orthoisohydroxylaminobenzaldehyd, welches er später als Orthoformylamidophenol erkannte und das er durch Erhitzen in Benzoxazol überführte. Bei der Bildung von Benzoxazol durch Einwirkung von Ameisensäure, auf o-Amidophenol nimmt er an, daß das gebildete Formylamidophenol Wasser abspaltet und o-Isocyanphenol bildet, daß sich in Methenylamidophenol umlagert in folgender Weise:

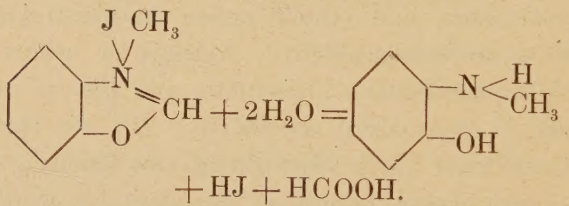


1) Ber. 30, 3064.

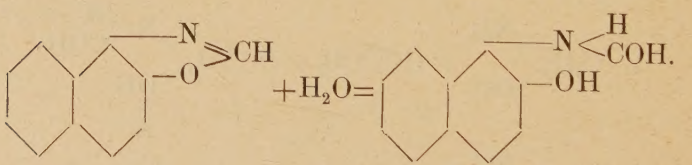
2) Ber. 36, 827.

Die Spaltung des Oxazolringes erreichte Bamberger durch Kochen von Benzoxazol mit Wasser; sehr schnell trat Spaltung mit verdünnter Salzsäure ein. Hierbei erhielt er o-Formylamidophenol.

O. Fischer und Römer[1]) wiesen die leichte Spaltbarkeit des Benzoxazols auch bei der Methylierung nach; sie erhielten nach unter Zusatz von Holzgeist erfolgter Methylierung Trimethylaminophenoljodid. Benzoxazoljodmethylat, erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl auf Benzoxazol ohne Lösungsmittel, ließ sich ebenfalls leicht und zwar am besten mit 20% Salzsäure spalten, wodurch gleich auch die Formylgruppe eliminiert wurde. Sie erhielten so das Monometylamidophenol nach der Gleichung



O. Fischer und Römer[2]) haben auch das α-Naphtoxazol durch mehrstündiges Kochen mit Wasser unter fortwährendem Umschütteln gespalten wie folgt:



Das β-Naphtoxazol ließ sich dagegen nicht durch Kochen mit Wasser spalten, wohl aber mit

1) J. f. prakt. Chemie 73, 436.
2) J. f. prakt. Chemie 73, 441.

verdünnter 1—1½ % Salzsäure. Hierbei trat unter Sprengung des Ringes gleichzeitig Abspaltung der Formylgruppe ein unter Bildung von Amidooxynaphtalin.

Während bis jetzt nur von den Imidazolen und Oxazolen der aromatischen Reihe die Rede war, sollen im folgenden noch Darstellungsweisen und Spaltungen der Imidazole der Fettreihe behandelt werden.

Mit den Imidazolen der Fettreihe, namentlich mit dem Amarin und Lophin sowie auch Anisin beschäftigen sich schon seit Jahrzehnten eine Reihe von Forschern.

Das Amarin wurde zuerst im Jahre 1844 von Laurent[1]) dargestellt. Er erhielt es durch Einwirkung von Alkohol und Ammoniak auf Benzaldehyd in farblosen Nadeln und hielt es für eine einsäurige Base. Ein Jahr später stellte es Fownes[2]) dar, durch mehrstündiges Kochen von Hydrobenzamid mit Kalilauge. Bei der trocknen Destillation von Amarin erhielt er kleine Mengen von Lophin. C. Bertagnini[3]) stellte Amarin im Jahre 1853 dar, indem er Hydrobenzamid mehrere Stunden auf 120—130° erhitzte und erhielt es in Säulen vom Schmelzpunkt 100°. Claus[4]) fand durch Kochen mit Wasser eine allotrope Modifikation des Amarins vom Schmelzpunkt 126°. E. Fischer und Troschke[5]) oxydierten Amarin mit Cr_2O_3 und erhielten dabei Lophin, welches bei weiterer Oxydation

1) Ann. der Chem. u. Pharm. 52, 359. Compt. rend. 1845 S. 33; Ann. chim. phys. (3) 1, 306 und Jahrg. 25, 538.

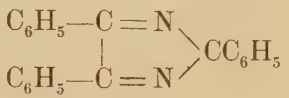
2) Ann. 54, 363.

3) Ann. 88, 127.

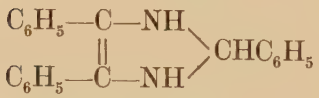
4) Ber. 18, 1678.

5) Ber. 13, 706.

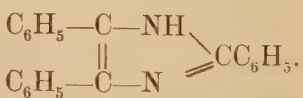
in Benzamid und Dibenzamid zerfiel. Durch Addition erkannten sie den ungesättigten Charakter des Lophins und kamen auf Grund ihrer Versuche zu der Ansicht, daß das Amarin und Lophin drei intakte Phenylgruppen enthielte und erkannten dem Lophin folgende Formel zu:



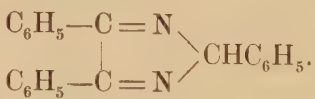
Fr. R. Japp und Robinson[1]) stellten Lophin durch Reduktion von Oxylophin mittels Zinkstaub dar, nachdem sie Oxylophin durch Einwirkung von Oxyaldehyden auf Ammoniak und Benzil erhalten hatten und erklärten sich die Zusammensetzung des Amarins und Lophins folgendermaßen:



und



Diese Annahme ist noch heute die geltende. Radziscewski[2]) kam, nachdem er Cyaphenin durch naszierenden Wasserstoff in Lophin übergeführt hatte, zu folgender Konstitution:



Die Spaltung des Triphenylimidazols des Lophins führte zuerst Radziscewski[3]) aus durch Einwirkung von konz. alkoholischen Kali, wobei sich Lophin in Benzoësäure und Ammoniak aufspaltete.

---

1) Ber. 15, 1269.
2) Ber. 15, 1493.
3) Ber. 10, 70.

O. Fischer und Römer[1]) gelang es die Spaltung des Lophins auf folgende Weise durchzuführen. Durch Methylierung stellten sie das Dimethyllophinjodid dar. Nachdem Alkohol ohne Erfolg angewendet war, wurde die absolut alkoholische Lösung des Jodides mit metallischem Natrium reduziert. Hierbei trat durch den naszierenden Wasserstoff Hydrolyse ein, und es entstand Dimethylstilbendiamin.

Das Anishydramid wurde zuerst von Bertagnini[2]) dargestellt, welcher wässrigen Ammoniak einige Tage auf Anisaldehyd einwirken ließ. Er erhielt es in Prismen vom Schmelzpunkt 120°. M. Marcel Delépine[3]) stellte ebenfalls Anishydramid nach Bertagnini dar zwecks Ermittelung der molekularen Verbrennungswärme bei konstantem Druck und fand den Schmelzpunkt bei 125—127° liegend.

Anisin gewann Bertagnini[4]) bei zweistündigem Erhitzen von Anishydramid auf 165—170°. Er erhielt Prismen vom Schmelzpunkt 101°, ein Mol. H_2O enthaltend, und gibt für das wasserfreie Anisin den Schmelzpunkt 109° an.

Auf Veranlassung von Prof. Dr. O. Fischer von mir angestellte Untersuchungen zur genauen Feststellung der Schmelzpunkte von Amarin, Anishydramid und Anisin führten mich zu folgenden Ergebnissen (cfr. prakt. Teil).

Es gibt nur ein Amarin mit $^1/_2$ Mol. H_2O vom Schmelzpunkt 106° und ein wasserfreies vom Schmelz-

1) J. f. prakt. Chemie 73, 441.
2) Ann. 56, 309 und 88, 128.
3) Bl. 19, 173.
4) Ann. 88, 128.

punkt 133°. Amarin gibt leicht das halbe Mol. Kristallwasser schon beim längeren Stehen an der Luft wieder ab; bei längerem Kochen mit Wasser verliert es allmählich das ganze Kristallwasser und hat schließlich den Schmelzpunkt 133°. Eine allotrope Modifikation von Amarin von Claus[1]) bei 126° schmelzend, gibt es nicht; denn je nachdem man Amarin länger mit Wasser kocht, gibt es auch mehr Kristallwasser ab, das heißt, man erhält ein Gemisch von wasserfreiem und wasserhaltigem Amarin, und je nachdem von dem einen oder von dem anderen mehr oder weniger zugegen ist, steigt oder fällt der Schmelzpunkt. Überhaupt neigt das Amarin dazu, das Kristallwasser an das Lösungsmittel abzugeben. So hatte Amarin (106°) einmal aus getrocknetem Benzol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 122°; nachher, längere Zeit im Toluolbade getrocknet, hatte es das Kristallwasser ganz abgegeben und schmolz wieder bei 133°.

Anishydramid schmilzt nicht bei 120°, sondern mehrfach aus Äther-Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert bei 130°.

Für absolut reines wasserfreies Anisin fand ich den Schmelzpunkt bei 148°, für Anisin mit 1 Mol. H_2O aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 118°. Im Gegensatz zu Amarin nimmt wasserfreies Anisin bei längerem Kochen mit Wasser wieder 1 Mol. H_2O auf.

Versuche zur Aufspaltung des Imidazolringes im Amarin führten zunächst Claus und Elbs[2]) aus. Sie

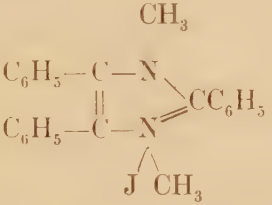
1) Ber. 18, 1678.

2) Ber. 13, 1420 und 18, 3079.

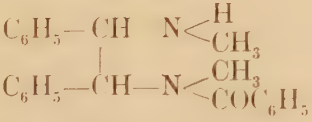
stellten durch Methylierung das Methylamarinmethyljodid dar, das sie durch Alkali zerlegten. Den hierbei entstehenden Körper hielten sie für Dimethylamarin. Japp und Moir[1]) dagegen fanden, daß im Methylamarinmethyljodid mit Kalilauge der Imidazolring gespalten wird, und der von Claus-Elbs erhaltene Körper nicht Dimethylamarin sondern i-Benzoyl-s-Dimethylstilbendiamin ist.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. O. Fischer führte ich auch die Spaltung des Methylamarinjodids aus und konnte die Ansichten von Japp und Moir bestätigen.

Nach Spaltung des Jodides



mit alkoholischem Kali entstand i-Benzoyl-s-Dimethylstilbendiamin,



das mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung eine Nitrosoverbindung und mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermannsche Reaktion gab.

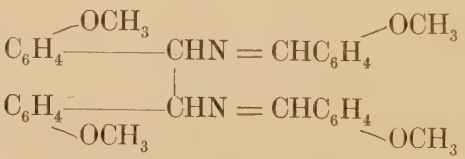
O. Fischer und Grossmann hatten schon vor den Versuchen Japp's durch Reduktion von Amarin mit metallischem Natrium in absolut alkoholischer

---

1) Chem. Zentralbl. 1900, I, S. 134. 1224.

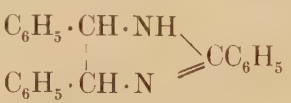
Lösung eine Benzylidenverbindung erhalten, welche durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure in Stilbendiamin und Benzaldehyd zerfiel, und somit auch eine Aufspaltung des Imidazolringes erreicht.

Von Herrn Prof. Dr. O. Fischer wurde mir gütigst der Auftrag zu Teil, den Verlauf des Reduktionsprozesses bei der Reduktion von Amarin mit Na des Näheren zu untersuchen (cf. prakt. Teil) und Anisin nach derselben Methode zu reduzieren. Es gelang das Anisin mit Natrium in eine Anysilidenverbindung von der Formel:



zu spalten. Dieser Körper zerfällt mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt in Dimethoxystilbendiamin und Anisaldehyd (cf. prakt. Teil).

Für die Darstellung von Isoamarin



(2 Phenyl-, $4._5$ trans Diphenyl-, $4._5$ Dihydroimidazol) finden sich in der Literatur viele Darstellungsmethoden.

Snape und Broohe[1]) erhielten es durch Erhitzen von Benzoylazotid auf 215°; es bildete sich hierbei noch Tetraphenylpyrazin und Lophin.

Feist und Arnstein[2]) gewannen es durch Erhitzen von -s.-Dibenzoyl-Diphenyläthylendiamin im Salzsäure-

1) Soz. 75, 201.
2) Ber. 28, 3177.

strom. Nach Japp und Moir wird von allen ihnen bekannten Darstellungsmethoden folgende als die Beste bezeichnet. Sie erhitzten salzsaures Amarin fünf Minuten auf 340° im Salzsäurestrom. Mit Äther-Alkohol trennten sie das gebildete Isoamarinhydrochlorat vom Amarinhydrochlorat.

Gelegentlich verschiedener auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. O. Fischer ausgeführter Versuche, die durch Reduktion von Amarin mit Natrium erhaltene Benzylidenverbindung syntetisch herzustellen, gelangte ich zu einer sehr einfachen Darstellungsweise des Isoamarins.

Erhitzt man nämlich Amarin (3 g) mit Benzylamin (0.5 g) und Natriumalkoholat (0.3 g Natrium in 5 g abs. Alkohol) einige Stunden auf dem Wasserbade, so bildet sich Isoamarin, wobei jedoch ein Teil des Amarins unverändert bleibt. Versuche mit anderen Basen (Anilin und Pyridin) waren erfolglos, dagegen führte ein mehrstündiges Erhitzen von Amarin nur mit Natriumalkoholat, im Bombenrohr auf 160°, zu einer fast quantitativen Umlagerung in Isomarin vom Schmelzpunkt 200°.

Die Umlagerung des Anisin in Isoanisin geht nach derselben Methode ebenfalls ziemlich glatt von statten. So dargestelltes Isoanisin kristallisierte aus verdünntem Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 157° (cf. prakt. Teil).

Praktischer Teil.

Hydrobenzamid.

Das Hydrobenzamid wurde nach der Methode von Bertagnini[1]) dargestellt. 100 g Benzaldehyd wurden mit 200 g wässerigen Ammoniaks und 30 g Äther gemischt unter öfteren Umschütteln zwei Tage stehen gelassen. Das gebildete Hydrobenzamid wurde abgesaugt, erst mit Wasser, darauf mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Fünf derartige Ansätze ergaben 365 g reinen Hydrobenzamids vom Schmelzpunkt 110°, mithin 73% des angewandten Benzyaldehyds.

Amarin.

Um Amarin nach Bertagnini[1]) darzustellen wurden 365 g Hydrobenzamid vier Stunden im Ölbade auf 130° C. erhitzt. Das Produkt wurde in heißem Alkohol gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Das sich hierbei abscheidende salzsaure Amarin wurde abgepreßt und in heißem Alkohol gelöst. Das frei Amarin, welches man aus dieser Lösung durch Fällen mit wässrigem

1) Ann. 88, 127; Jahresber. 1853 S. 471.

Ammoniak erhielt, wurde mit ca. 4 Liter heißem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. 365 g Hydrobenzamid ergaben 225 g reines Amarin vom Schmelzpunkt 100°, mithin 61.64% des angewandten Hydrobenzamids.

Reduktion des Amarins.

10 g Amarin wurden nach Großmann[1]) mit 75 g abs. Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Während des Siedens wurden nach und nach $3^1/_2$ g metall. Natrum in kleinen Stücken eingetragen. Hierbei entwich Ammoniakgas, das am oberen Ende des Kühlers mit Curcumapapier nachgewiesen wurde. Nach Großmann resultierte dabei eine dickgewordene Lösung. Zur bequemeren Ausführung der Reduktion und zur Verminderung der Möglichkeit des Verdunstens der alkoholischen Lösung während der Reduktion benützte ich einen Erlenmeyerkolben, an den ich ca. 4 cm unterhalb seiner Öffnung ein ca. 5 cm langes Glasrohr von 1 cm Durchmesser hatte anblasen lassen und der mit einem Kugelkühler verbunden war. Durch dieses Seitenrohr wurden die Natriumstücke in die Amarinlösung geworfen. Bei Anwendung des Seitenrohres, welches leicht mit einem Kork verschlossen werden kann, erhielt ich nach erfolgter Reduktion nicht wie Großmann eine dicke Lösung, sondern eine schwachgelbe Flüssigkeit, welche sich nach Hinzufügen von $1^1/_2$ g Natrum in kleinen Stücken dunkler färbte. Diese Lösung wurde in 400 g kaltes Wasser gegossen, wobei sich nach 24-stündigem Stehen eine gelbe zähe Masse abschied.

1) Ber. 22, II, 2298/99.

Zur Beschleunigung des Absetzens hatte ich mit Erfolg eine Turbine benützt, an deren Flügel die im Wasser verteilten Harzteilchen haften blieben. Die abgeschiedene gelbe Masse wurde solange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine alkalische Reaktion mehr zeigte, und darauf in wenig Alkohol gelöst. Nach einigen Stunden kristallisierte aus dieser Lösung der Körper $C_{28}H_{24}N_2$ heraus, der mit verdünntem Alkohol gewaschen wurde. Die weißen Prismen hatten den Schmelzpunkt 164°. Auf diese Weise reduzierte ich 120 g Amarin; niemals erhielt ich jedoch mehr als 20,5% des Körpers $C_{28}H_{24}N_2$ (Großmann 20,5%). Die von Zaunschirm und Großmann gefundenen Eigenschaften des Körpers $C_{28}H_{24}N_2$ konnte ich bestätigen. In Alkohol und Ligroin löste er sich schwer, in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff dagegen leicht. Vor der Umkristallisation färbt sich der mit konz. Schwefelsäure übergossene Körper rot. Diese Rotfärbung tritt nach der Umkristallisation nicht auf.

Versuche zur Erhaltung einer besseren Ausbeute des Körpers $C_{28}H_{24}N_2$.

Großmann gibt an, daß auch die Anwendung von mehr als 50% Natrium oder der Ersatz des Äthylalkohols durch Amylalkohol bei der Reduktion die Ausbeute nicht verbessert. Von der Richtigkeit dieser Angaben konnte ich mich auch bei der Anwendung des beschriebenen Reduktionskolbens überzeugen. Die im Anschluß hieran von mir angestellten Versuche zur Erzielung einer besseren Ausbeute sollen hier noch Erwähnung finden.

In der Annahme, daß das bei der Reduktion

entstehende Natriumhydroxyd bei der Siedetemperatur des Alkohols eine Verharzung verursache, wurde die Reduktion, wie oben angegeben, aber unter Eiskühlung und ein anderes Mal bei Zimmertemperatur bei 16° C. vorgenommen.

Das unter Eiskühlung erhaltene Reduktionsprodukt von 10 g Amarin schied, in Wasser gegossen, schon nach etwa einer halben Stunde große weiße warzenförmige Gebilde ab, welche sich leicht von der nach 24stündigem Stehen erst gänzlich abgeschiedenen weißgelben Harzmasse mechanisch trennen ließen. Die warzenförmigen Gebilde aus Alkohol umkristallisiert wogen 1,9 g und hatten den Schmelzpunkt 100°. Die weißgelbe harzige Masse ebenfalls aus Alkohol umkristallisiert, schmolz nur zum Teil bei 98—100° und ganz bei 126°, was schließen läßt, daß auch hierbei noch unverändertes Amarin zugegen ist. Eine fraktionierte Kristallisation blieb erfolglos. Nach der ersten Umkristallisation aus Alkohol erhielt ich ca. 2,4 g. Aus der Mutterlauge krystallisierte, nachdem dieselbe bis zur Hälfte ihres Volumens eingedampft war, noch ein Körper in Prismen aus, welcher bei 100° schmolz und somit Amarin war. Die bei Zimmertemperatur vorgenommene Reduktion ergab fast dieselben Verhältnisse als die Reduktion unter Eiskühlung, nur war hierbei nach dem Eingießen der alkoholischen Reduktionsflüssigkeit in Wasser die warzenförmige Ausscheidung des nicht reduzierten Amarins nicht zu beobachten.

Bei einem anderen Versuch wurde die Reduktion in siedendem Holzgeist (Marke Kahlbaum S.P. 66°) vorgenommen. Das Reduktionsprodukt in Wasser gegossen, schied sich schon nach ganz kurzer Zeit

weiß gelb ab; nach einigen Stunden schon war die über demselben stehende Flüssigkeit ganz klar. Das Ergebnis dieser Reduktion war im wesentlichen dasselbe, wie das der Reduktion bei Zimmertemperatur.

Schließlich hatte ich, um die Einwirkung des sich bildenden Natriumhydroxyds bei der Reduktion zu verhindern, die Reduktion nach Grossmann vorgenommen aber während der Reduktion durch das Seitenrohr des Kolbens getrocknetes Kohlensäuregas in die Lösung eingeleitet. Hierbei erhielt ich von 10 g Amarin auch nur 1,6 g von dem Körper $C_{28}H_{24}N_2$ und aus der Mutterlauge ca. 0,4 g nicht reduziertes Amarin.

Auch hatte ich während eines anderen Versuches statt, wie vorher Kohlensäure, getrockneten Wasserstoff in die Reduktionsflüssigkeit geleitet. 10 g angewandtes Amarin gab 1,7 g $C_{28}H_{24}N_2$.

Die günstigste Ausbeute von 21% erhielt ich, als ich unter andauerndem Schütteln und ganz allmählichem Eintragen von 5,0 metallischen Natriums in kleinen Stücken in die dauernd zum Sieden erhitzte Lösung die Reduktion vornahm. Zur Lösung von 10 g waren 125 g absoluter Alkohol verwandt.

Nachdem im günstigsten Falle bei allen oben angegebenen Reduktionsversuchen nur 21% $C_{28}H_{24}N_2$ vom angewandten Amarin erhalten wurden, untersuchte ich zur Erklärung der schlechten Ausbeute:

1. die Flüssigkeit, in welche das Reduktionsprodukt gegossen wurde,

2. die Mutterlauge, aus welcher der Körper $C_{20}H_{28}N_2$ auskristallisierte.

ad 1. Bei der Reduktion von sechsmal 10 g Amarin nach Grossmann erhielt ich 3200 g Wasch-

flüssigkeit, welche nach dem Ansäuern mit Salzsäure eingedampft wurde. Durch die so konzentrierte Lösung wurde nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion überhitzter Wasserdampf geleitet bis ca. $^3/_4$ l abdestilliert waren. Eine Probe des mit Salzsäure angesäuerten und eingedampften Destillates gab, mit Natronlauge erhitzt, anfänglich Geruch nach Ammoniak und bei weiterem Kochen einen fischähnlichen basenartigen Geruch. Beim Zusatz von Natronlauge trat auch Trübung ein. Das Destillat wurde nun zur Verjagung des Ammoniaks auf dem Wasserbade erhitzt, mit Salzsäure angesäuert eingedampft und mit Platinchloridlösung (1 : 10) versetzt. Ich erhielt ca. 0,1 g eines warzenförmig abgeschiedenen Platinsatzes. Mithin war mit überhitztem Wasserdampf Ammoniak und eine Base übergegangen, welche leider infolge der geringen Ausbeute nicht analysiert werden konnte.

Nach Durchleiten der überhitzten Wasserdämpfe wurde der Kolbeninhalt mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, und der Äther abdestilliert. Es blieben ca. 0,06 g Rückstand, der, weil noch unrein, nicht mehr zu einer Analyse Verwendung finden konnte und mit verdünnter Natronlauge erwärmt basenartigen Geruch zeigte.

ad 2. Die vereinigten alkoholischen Mutterlaugen, also von sechsmal 10 g Amarin, aus denen der Körper $C_{28}H_{24}N_2$ auskristallisiert war, wurden auf ca. 80 ccm eingedampft und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Durch diese Mischung wurden Wasserdämpfe geleitet, wobei ca. 2 g Benzaldehyd übergingen. Durch den

mit Natriumhydroxyd alkalisch gemachten Kolbeninhalt wurden erst mit Wasserdampf dann mit überhitztem Wasserdampf je $^3/_4$ l überdestilliert. Das mit Wasserdampf erhaltene Destillat gab mit Salzsäure angesäuert und eingedampft, mit Natronlauge erhitzt, Geruch nach Ammoniak. Auf Zusatz von Natronlauge trat keine Trübung auf. Eine eventuelle Abspaltung von Benzylamin konnte also nicht nachgewiesen werden.

Die Untersuchung des mit überhitztem Wasserdampf erhaltenen Destillates blieb erfolglos.

Darauf wurde der Kolbeninhalt mit Salzsäure angesäuert, auf dem Asbestnetz längere Zeit erhitzt, wobei Geruch nach Benzaldehyd auftrat, und von der unlöslichen, braungelben harzigen Masse abfiltriert. Das mit Tierkohle gekochte Filtrat schied nach dem Eindampfen und Erkalten ein Salz ab, welches in Alkohol gelöst, mit Ammoniak versetzt, eine Base abschied, welche aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt bei ca. 100° zeigte, mithin Amarin war. Von diesem bei der Reduktion nicht angegriffenen Amarin erhielt ich ca. 2,6 g.

Die braungelbe harzige Masse, welche sich nach dem Erhitzen des angesäuerten Kolbeninhaltes abgeschieden hatte, betrug nach dem Trocknen im Exsikkator 22 g.

5 g der getrockneten Harzmasse schieden in wenig Alkohol gelöst und mit viel Äther versetzt ein Salz ab, welches in heißem Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt eine Base absetzte, die aus Alkohol umkristallisiert, Prismen vom Schmelzpunkt 100° lieferte. 5 g der Harzmasse ergaben noch 1,1 g Amarin.

Nach Abschluß dieser Versuche wurde dann doch noch

eine erheblich bessere Ausbeute an Dibenzylidenstilbendiamin aus Amarin dadurch erzielt, daß man dem Amarin 20% Hydrobenzamid zusetzte.

Aus 10 g Amarin und 2 g Hydrobenzamid wurde bei der Reduktion mit 4 g Na nach der oben geschilderten Methode ca. 4 g Dibenzylidendiamidostilben gewonnen. Die Ausbeute also beinahe verdoppelt.

Stilbendiamin

(Diphenyläthylendiamin).

$$C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_2$$

$$C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_2.$$

Bei der Darstellung des Stilbendiamins fand ich die Angaben von Grossmann[1]) bestätigt. 10 g des Körpers $C_{28}H_{24}N_2$ spalteten sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ca. 4 g Benzaldehyd und 5 g Stilbendiamin. Das sich beim Kochen abscheidende Bittermandelöl wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, die nunmehr klare Lösung mit Natronlauge versetzt, die abgeschiedene Base mit Äther ausgeschüttelt und aus Äther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 120°.

Das salzsaure Salz war schwer löslich in Wasser und in kaltem Alkohol und kristallisierte nicht, wie Limprecht angibt, in Nadeln, sondern in länglichen Plättchen, unter dem Mikroskop betrachtet.

Stilbendiamindipikrat.

$$C_6H_5—CH \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 < \begin{matrix} OH \\ (NO_2)_3 \end{matrix}$$

$$C_6H_5—CH \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 < \begin{matrix} OH \\ (NO_2)_3 \end{matrix}$$

1) Ber. 22, II, 2299.

0,5 g der Base wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit 30 ccm alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Das ausgefallene Pikrat wurde aus Alkohol umkristallisiert. Die hellgelben mikroskopisch kleinen Kristalle schmolzen unter Zersetzung bei 239°. 0,5 g Stilbendiamin ergaben 0,71 g Dipikrat.

Analyse:

0,1906 g Substanz gaben 0,0594 g H_2O und 0,3268 g CO_2.

Gefunden: C = 46,77% H = 3,48%
Berechnet: C = 46,54% H = 3,31%

Zur

Darstellung des Goldsalzes

wurden 0,2 g Stilbendiamin in verdünnter Salzsäure gelöst, und wässrige Goldchloridlösung (1 : 10) im Überschuß zugegeben. Beim Eindampfen schied sich das Goldsalz in Nadeln ab. Zur Analyse läßt sich das gebildete Goldsalz nicht verwenden, da es eine sehr labile Verbindung ist, welche das Goldchlorid schon beim Waschen mit wenig Alkohol vollständig an letzteren abgibt. Schon nach dem zweiten Aufgießen von einigen Gramm Alkohol blieb nur das weiße salzsaure Salz des Stilbendiamins auf dem Filter.

Diformylstilbendiamin.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CHNH\,H \\ \quad\vert \\ C_6H_5\cdot CHNH\,H \end{array} \quad \begin{array}{l} HO\,OCH \\ + \\ HO\,OCH \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot HNHOCH \\ \quad\vert \\ C_6H_5\cdot C\cdot HNHOCH \end{array} \quad + \; 2H_2O$$

5 g Stilbendiamin wurden am Rückflußkühler mit 15 g krist. Ameisensäure 3 Stunden gekocht; schon nach zweistündigem Kochen fing der Körper an sich auszuscheiden. Nach Auswaschen mit Wasser und

Alkohol und nach Umkristallisieren aus kristallisierter Ameisensäure zeigte er den Schmelzpunkt 294°. Diformylstilbendiamin ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, sowie auch in Benzol, Ligroin und Aceton, löslich dagegen in siedender kristallisierter Ameisensäure und kristallisiert hieraus in mikroskopisch kleinen, farblosen vierkantigen Säulen.

Analyse:

0.1434 g Substanz lieferten 0,0794 g H_2O und 0,3768 CO_2.

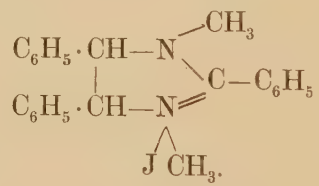
Gefunden: C = 71,66% H = 6,19%
Berechnet: C = 71.59% H = 6,01%.

Über das Dimethylamarin Claus-Elbs.

Zur Darstellung des Dimethylamarins mußte erst das Dimethylamarinjodid dargestellt werden, über dessen Darstellungsmethode Claus-Elbs[1]) wenig genaue Angaben machen. Angaben über Ausbeuten fehlen überhaupt. Viele Versuche wurden nun von mir angestellt, bei denen Amarin, Jodmethyl und Holzgeist, resp. Benzol in den verschiedensten Mengen-, Temperatur- und Zeitverhältnissen im Bombenrohr und auf dem Wasserbade zur Reaktion überlassen wurden. Bei allen diesen Versuchen war die Ausbeute an Dimethylamarinjodid sehr gering, an Methylamarinjodid und jodwasserstoffsaurem Amarin besser. Versuche im Bombenrohr, bei denen die Temperatur nicht viel über 100° lag, bei denen wenig Lösungsmittel angewandt wurde, wiesen bessere Ausbeuten an Dimethylamarinjodid auf. Daraufhin wurden 5 g

1) Ber. 13, 1420.

Amarin mit 10 g CH_3J 8 Stunden im Bombenrohr ohne Lösungsmittel auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Alkohol gelöst, und das überschüssige Jodmethyl durch Eindampfen auf dem Wasserbade verjagt. Der eingedampfte Rückstand wurde in Alkohol gelöst und mit Ammoniak versetzt, wobei die Lösung sich entfärbte, und noch kurze Zeit zur Vervollständigung der Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Ammoniak wird nämlich nur jodwasserstoffsaures Amarin und Monomethylamarinjodid in Amarin resp. Methylamarin zerlegt, während Dimethylamarinjodid durch Ammoniak nicht verändert wird. Darauf wurde die Lösung mit einer größeren Menge abs. Äthers versetzt, wobei das Dimethyljodid sich in weißen Kristallen abschied, welche in abs. Alkohol gelöst und mit Äther nochmals gefällt wurden. 5 g Amarin ergaben so 0,25 Dimethylamarinjodid vom Schmelzpunkt 244° und der Formel:



1,2 g Dimethylamarinjodid wurden mit gesättigter alkoholischer Kalilauge $1^1/_2$ Stunden gekocht. Aus der mit wenig Wasser versetzten Lösung kristallisierten 0,7 g eines Körpers in Nadeln heraus, welche aus Ligroin in länglichen farblosen Plättchen kristallisierten vom Schmelzpunkt 144° (Claus, Elbs 146°) und 0,5 g reine Ausbeute ergaben.

Analyse:

0,1702 g Substanz gaben 0,1116 H_2O und 0,5012 g CO_2.

Gefunden: C = 80,31% H = 7,33%.
Berechnet: C = 80,17% H = 7,02%.

Zur Identifizierung dieses Körpers wurde durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die schwefelsaure Lösung des i-Benzoyl-s-Dimethylstilbendiamins das Nitroso-i-Benzoyl-s-Dimethylstilbendiamin dargestellt. Dasselbe ist schwerlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Alkohol und Benzol sowie in Aceton, gibt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermannsche Reaktion und kristallisiert aus Aceton in mikroskopisch kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 214° und hat die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}\ CH{-}N{<}^{NO}_{CH_3} \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5\ \ CH{-}N{<}^{CH_3}_{COC_6H_5}. \end{array}$$

Analyse:

0,1608 Substanz gab bei 751 mm Barometerstand und 20° C. 16 ccm Stickstoff.

Gefunden: N = 11,45%.
Berechnet: N = 11,29%.

Somit ist der von Claus-Elbs gefundene und bestimmte Körper nicht Dimethylamarin, sondern, wie Japp und Moir bereits nachwiesen, i-Benzoyl-s-Dimethylstilbendiamin, entstanden durch Spaltung des Imidazolringes und hat die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}\ CH{-}N{<}^{H}_{CH_3} \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5{-}CH{-}N{<}^{CH_3}_{COC_6H_5}. \end{array}$$

Ferner wurde das nach Claus, Elbs dem Dimethylamarinjodid isomere Hydrojodid des Dimethylamarin einer Nachuntersuchung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden 1,3 g i-Benzoyl-s-Dimethylstilbendiamin in heißem Alkohol gelöst, und der Lösung Jodwasserstoffsäure zugegeben. Aus der Lösung wurde das Hydrojodid mit Äther gefällt. Das Hydrojodid mit Wasser, Ammoniak und Äther geschüttelt, gab wieder freies i-Benzoyl-s-Dimethystilbendiamin, welches aus Ligroin umkristallisiert den Schmelzpunkt bei 144° hatte. 1,3 g i-Benzoyl-s-Dimethylstilbendiamin gaben 0,83 g Hydrojodid vom Schmelzpunkt 201°.

Analyse:

0,2122 g Substanz gaben 0,1048 AgJ.

Gefunden: 26,69% J.

Berechnet: 26,87% J.

Das Hydrojodid ist also isomer dem Methylamarinmethyljodid und unterscheidet sich von letzterem durch seine leichte Spaltbarkeit mittels Ammoniak, durch welches Methylamarinmethyljodid keinerlei Veränderung erfährt.

Anishydramid.

$C_{24}H_{24}N_2O_3$

Anishydramid wurde nach den Angaben von Bertagnini[1]) dargestellt. 100 g Anisaldehyd wurden fünf Tage lang mit 200 g wässrigem konzentrierten Ammoniak unter Zusatz von 30 g Äther stehen gelassen und während dieser Zeit häufig umgeschüttelt. Aus heißem Alkohol ließ sich das gebildete Anishydramid nicht umkristallisieren, da es sich in der

1) Ann. 88, 128.

Hitze sofort wieder in Anisaldehyd und Ammoniak zerlegte. In Äther war es sehr schwer löslich und nicht leicht, wie die Angaben in der Literatur lauten. Zur Umkristallisation wurde das gebildete Anishydramid über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, mit Äther gekocht und bis zur Lösung wenig Alkohol zugegeben. Hierbei stieg die Temperatur nicht so hoch, daß es sich hätte zersetzen können. Nach einigen Stunden kristallisierte das Anishydramid in kleinen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 130° (Bertagnini 120°. Delépine[1]) 125°—127°) 100 g Anisaldehyd ergaben 92 g reines Anishydramid.

Analyse:

0,1490 g Substanz ergaben 0,0858 g H_2O und 0,4046 g CO_2.

Berechnet: C = 74,17% H = 6,23%.
Gefunden: C = 74,07% H = 6,44%.

Anisin.

Anisin wurde nach der von Bertagnini[2]) angegebenen Methode dargestellt durch zweistündiges Erhitzen von Anishydramid auf 165- 170°. Das Reaktionsprodukt wurde noch warm in wenig Alkohol gelöst und nach längerem Stehen mit viel Äther versetzt. Über Nacht hatte sich das Anisin abgeschieden. Die Mutterlauge noch mit viel wässrigem Ammoniak versetzt, schied noch geringe Mengen Anisin ab. Das so erhaltene mit Äther gewaschene und aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Anisin schmolz bei 118°, nachdem es über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet war. Das

1) Bl. 19, 173.
2) Ann. 88, 127.

bei 118° schmelzende Anisin wurde in trocknen Benzol heiß gelöst und darauf der Lösung etwas Ligroin zugegeben. Aus dieser Lösung kristallisierte das Anisin in mikroskopisch kleinen Prismen aus, welche sich hart an die Glaswandung festsetzten und bei 148° schmolzen. 100 g Anishydramid gaben 64 g Rohausbeute und 51 g reines Anisin vom Schmelzpunkt 148°.

Analyse:

0,1668 g Substanz lieferten 0,0958 H_2O und 0,4544 CO_2.

Gefunden: C = 74,30% H = 6,42%.
Berechnet: C = 74,17% H = 6,23%.

Anisin vom Schmelzpunkt 148° einige Stunden auf 105° erhitzt verlor nichts an Gewicht, war mithin frei von Wasser.

Die eben beschriebene Darstellungsmethode verdient entschieden den Vorzug vor der folgenden, nach welcher Anisin analog der Darstellung von Amarin gewonnen wurde. Das zwei Stunden auf 170° erhitzte Anishydramid in wenig Alkohol gelöst und mit Salzsäure angesäuert, schied nämlich sogar nach längerem Stehen nicht das salzsaure Anisin ab, einerseits wegen der leichten Löslichkeit des salzsauren Anisins in verdünntem Alkohol, andererseits wegen des bei der Reaktion sich bildenden Harzes, das zum Teil auch in Wasser, leicht in einer Mischung von Alkohol und Wasser löslich ist. Zur Gewinnung des Anisins wurde die wässerige wenig Alkohol enthaltende Lösung des salzsauren Anisins mit wässrigem Ammoniak versetzt. Hierbei sonderte sich eine mehr oder weniger harzige Masse ab, welche in wenig Alkohol gelöst sehr schwer unrein kristallinisches Anisin abschied. Letzteres mit

Äther gewaschen und aus verdünntem Alkohol nach dem Kochen mit Tierkohle umkristallisiert, schmolz bei 118°, dieses nun ausgetrocknetem Benzol umkristallisiert bei 148°. Die nach dieser Darstellungsmethode erhaltenen Ausbeuten sind bedeutend schlechter als die nach der erstgenannten Methode erzielten.

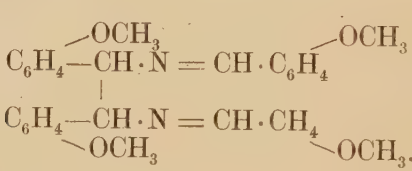
Infolge der von mir für Anisin gefundenen von denen in der Literatur bedeutend abweichenden Schmelzpunkten (M. Marcel Delépine[1]) gibt für Anisin wasserfrei aus Benzol den Schmelzpunkt 109° für Anisin. 1 Mol. H_2O enthaltend, aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 101° an) beauftragte mich Herr Prof. Dr. O. Fischer mit der näheren Untersuchung des von mir dargestellten Anisins, deren Ergebnis nachher angeführt ist.

Reduktion des Anisins.

Die Reduktion des Anisin wurde analog der des Amarins vorgenommen. 10 g Anisin wurden in 100 ccm absoluten Alkohols gelöst, und der Lösung, die am Rückflußkühler auf dem Wasserbade im Sieden gehalten wurde, allmählich unter fortwährendem Schütteln 5 g metallisches Natrium in kleinen Stücken zugegeben. Hierbei entwich spurenweise Ammoniak. Bei Zufügen von mehr als 5 g Natrium tritt eine weiße Fällung auf, welche auf Zusatz von absolutem Alkohol wieder verschwindet. Die Lösung wurde in 400 ccm Wasser gegossen. Nach 24stündigem Stehen hatte sich ein gelbweißes Harz abgeschieden, das mit Wasser gewaschen und in wenig Alkohol heiß gelöst wurde. Nach einigen Stunden schied sich ein in Alkohol

1) Bl. 19, 173.

schwer, in Aceton und Benzol dagegen leicht löslicher Körper aus, welcher aus Benzol leicht in farblosen flachen vierkantigen Plättchen kristallisiert, den Schmelzpunkt 183° hat und beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure stark nach Anisaldehyd riecht. 25 g Anisin lieferten durch Reduktion 4,2 g von dem Körper $C_{32}H_{32}N_2O_4$.



Analyse:

0,1382 Substanz gaben 0,0810 g H_2O und 0,3834 CO_2.

Gefunden: C = 75,66% H = 6,55%.
Berechnet: C = 75,54% H = 6,34%.

Untersuchung der Flüssigkeit, in welche das Reduktionsprodukt gegossen wurde.

Die nach Reduktion von 4mal 10 g Anisin gebrauchten 1600 g Waschflüssigkeit wurden mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Durch die so konzentrierte Lösung wurden überhitzte Wasserdämpfe geleitet und 300 ccm abdestilliert. Das mit Salzsäure angesäuerte Destillat hinterließ zur Trockne verdampft 0,35 Rückstand, der mit Natronlauge erwärmt sich trübte und nach Ammoniak roch; es enthielt außer Ammoniak mithin noch eine Base, die aber infolge der geringen Ausbeute nicht näher bestimmt werden konnte.

Untersuchung der Mutterlauge des Körpers $C_{32}H_{32}N_2O_4$.

Die vereinigten alkoholischen Mutterlaugen von viermal 10 g reduzierten Anisins wurden auf ca. 50 ccm eingedampft. Nach zweitägigem Stehen kristallisierte noch ca. 0.5 g reduziertes Anisin heraus. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Wasser verdünnt und darauf mit Wasserdämpfen behandelt. Hierbei gingen noch Spuren von Anisaldehyd über. Mithin waren in der Mutterlauge noch ganz geringe Mengen der Anisylidenverbindung. Der Kolbenrückstand noch in der Hitze mit Natronlauge versetzt, schied eine Base ab, welche mehrmals aus Benzol, dem etwas Ligroin zugesetzt war, umkristallisiert bei 148° schmolz, also nicht reduziertes Anisin war. Auf diese Weise wurden ca. 6 g Anisin zurückgenommen.

Dimethoxystilbendiamin.

(Dimethoxydiphenyläthylendiamin).

Der bei der Reduktion des Anisins mit Natrium erhaltene Körper spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Anisaldehyd und eine Base. 10 g von dem Körper $C_{32}H_{32}N_2O_4$ wurden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und durch die Lösung Wasserdampf geleitet. Nachdem der Anisaldehyd vollkommen übergetrieben war, wurde die klare, schwach gefärbte Lösung im Kolben mit Natronlauge im Überschuß versetzt, die abgeschiedene Base abgesaugt und aus Äther umkristallisiert. Das so erhaltene Dimethoxystilbendiamin ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser; es kristallisiert aus Äther in mikroskopisch kleinen tetragonalen Prismen und aus Ligroin in

schönen langen vierkantigen an beiden Seiten zugespitzten Nadeln vom Schmelzpunkt 151°.

Aus Benzol kristallisiert es schwer wieder aus, erst auf Zusatz von Äther wieder leicht. 10 g Anisylidenverbindung lieferten 4,16 g Base.

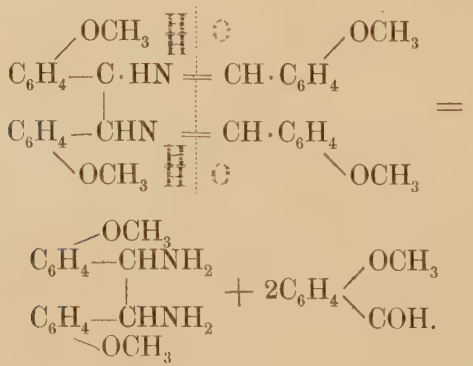
Analyse:

0,1110 g Substanz gaben 0,0754 g H_2O und 0,2876 g CO_2.

0,1926 Substanz gaben bei 21° C. und 748 mm Barometerstand 17,6 ccm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
C = 70,67%	C = 70,53%
H = 7,59%	H = 7,40%
N = 10,44%	N = 10,32%.

Das mit Wasserdampf bei der Spaltung mit Schwefelsäure erhaltene Destillat wurde ausgeäthert, der Äther getrocknet und verdampft. 4,49 g Anisaldehyd blieb zurück, während 5 g zu erwarten gewesen wäre und 5 g Dimethoxystilbendiamin. Demnach spaltete sich der Körper $C_{32}H_{32}N_2O_4$ unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in zwei Mol. Anisaldehyd und 1 Mol. Dimethoxystilbendiamin nach folgender Gleichung:



Salzsaures Dimethoxystilbendiamin.

Zur Darstellung des salzsauren Dimethoxystilbendiamins wurden 0,2 g in Alkohol gelöst und in der Wärme mit Salzsäure angesäuert. Schon nach kurzer Zeit fiel das salzsaure Salz in mikroskopisch kleinen weißen Kristallen aus. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwerlöslich in heißem Wasser und heißem verdünnten Alkohol. Es schmilzt bei 264° unter Zersetzung. 0,2 g Base gab 0,19 g reines salzsaures Salz.

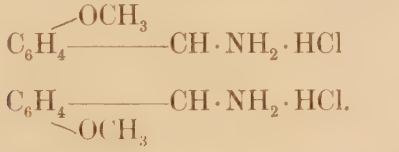
Analyse:

0,1674 g Substanz gaben 0,1386 g AgCl.

Gefunden: 20,47% Cl.

Berechnet: 20,58% Cl.

Das salzsaure Salz hat somit die Formel:

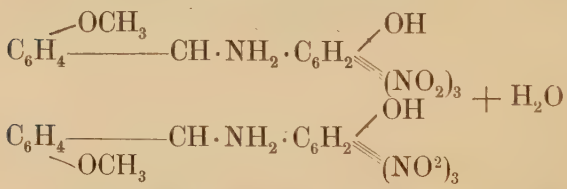


Über das Platinsalz und Goldsalz des Dimethoxystilbendiamins.

0,2 g Dimethoxystilbendiamin wurden in wenig heißem Alkohol gelöst und soviel Wasser zugegeben, bis in der Siedehitze Lösung eintrat. Darauf wurde mit Salzsäure angesäuerte wässrige Platinchloridlösung (1 + 9) im Überschuß zugegeben und vorsichtig eingedampft. Beim Eindampfen schied sich bei allen Versuchen immer anfangs salzsaures Salz ab, sodaß zum Schluß ein Gemisch von salzsaurem Salz und Platinsatz resultierte. Die analytisch gefundenen

Werte für Platin konnten nicht annähernd stimmend gefunden werden. Auch beim Eingießen der salzsauren Lösung in die Platinchloridlösung konnte ein Platinsalz durch Eindampfen nicht erhalten werden; der Grund dafür ist wahrscheinlich in der schweren Löslichkeit des salzsauren Salzes zu finden, welches, wie bereits erwähnt, bei den wiederholt angestellten Versuchen schon nach einigem Eindampfen auskristallisiert. Ein zur Analyse brauchbares Goldsalz konnte aus demselben Grunde nicht dargestellt werden.

Dimethoxystilbendiamindipikrat.



0,2 g Dimethoxystilbendiamin wurden in 30 g Alkohol warm gelöst und zu dieser Lösung wässrige Pikrinsäurelösung im Überschuss zugegeben. Das Pikrat ist in Alkohol leicht löslich und kristallisiert aus der alkoholischen Lösung schwer, besser auf Zusatz von wenig Wasser in schönen vierkantigen Säulen aus. Es schmilzt bei 218° unter Zersetzung. 0,2 g Base gaben 0,32 g reines Dimethoxystilbendiamindipikrat.

Analyse:

0,1312 g Substanz gaben 0,0458 g H_2O und 0,2154 g CO_2.

Gefunden: C = 44,78% H = 3,90%
Berechnet: C = 44,89% H = 3,76%.

Das Dipikrat kristallisiert mit 1 Mol. H_2O, welches es beim mehrstündigem Erhitzen wieder abgibt.

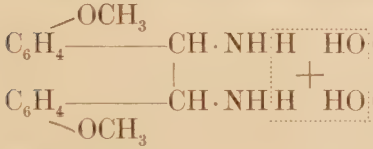
Analyse:

0,2432 g Substanz enthielt 0,0064 g H_2O.

Gefunden: 2,63% H_2O

Berechnet: 2,40% H_2O.

Diformyldimethoxystilbendiamin.



0,7 g Dimethoxistilbendiamin wurde eine Stunde am Rückflußkühler mit 3 g kristallisierter Ameisensäure gekocht. Beim Übergießen mit Ameisensäure tritt sofort Lösung ein. Die Lösung ist schwach gelb gefärbt und läßt den Körper erst nach Zusatz von wenig Wasser auskristallisieren.

Das Diformyldimethoxystilbendiamin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, leicht löslich in kristallisierter Ameisensäure, aus der es in mikroskopisch kleinen viereckigen flachen Plättchen auskristallisiert.

0,7 g Base ergaben 0,31 g reine Diformylverbindung, die unter Zersetzung bei 291° schmolz.

Analyse:

0,1280 g Substanz ergab 0,0672 g H_2O und 0,3096 g CO_2.

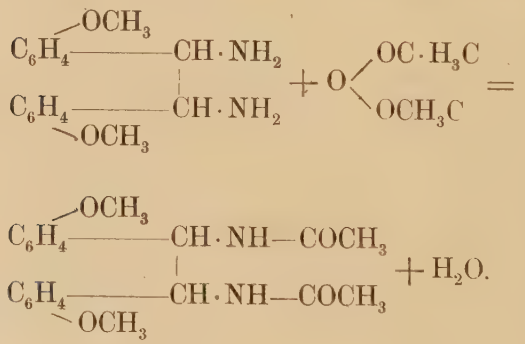
Gefunden: C = 65,97% H = 5,87%

Berechnet: C = 65,81% H = 6,14%.

Diacetyldimethoxystilbendiamin.

In einem Kölbchen wurden 0,8 g Dimethoxystilbendiamin mit 5 g Essigsäureanhydrid übergossen. Hierbei schon trat Erwärmung des Gemisches ein. Ein Zeichen, daß die Reaktion bereits in der Kälte beginnt. Zur Vollendung der Reaktion wurde die Mischung eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Mit wenig Wasser die Lösung versetzt, schied sich alsbald das Diacetyldimethoxystilbendiamin aus; letzteres kristallisiert aus Essigsäureanhydrid in mikroskopisch kleinen vierkantigen Säulen, die bei 332° unter Zersetzung schmelzen. 0,8 g Base ergaben 0,88 g reine Diacetylverbindung, welche in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin unlöslich, in heißem Eisessig dagegen löslich ist.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Analyse:

0,1787 g Substanz gab 0,1116 g H_2O und 0,4402 g CO_2.

Gefunden: C = 67,18% H = 6,98%
Berechnet: C = 67,37% H = 6,78%.

Darstellung von Dibenzylidendimethoxystilbendiamin durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Dimethoxystilbendiamin.

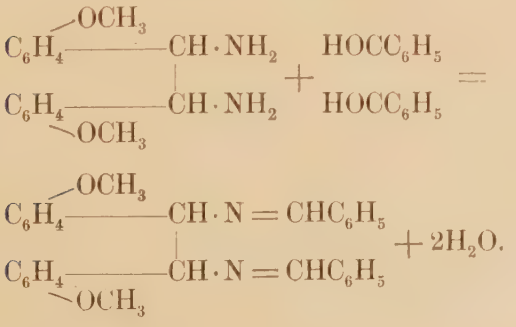
Zur Darstellung wurden 0,8 g Dimethoxystilbendiamin mit 0,8 g Benzaldehyd in einer Glasschale innig gemischt, wobei sich die Mischung von selbst erwärmte. Hierauf wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem harzigen gelben Brei. Dieser wurde mit Alkohol gemischt, wobei sich rein weiße Kristalle absonderten welche aus Alkohol umkristallisiert wurden. Es wurden so mikroskopisch kleine vierkantige Säulen erhalten vom Schmelzpunkt 148°. Dieselben lösten sich leicht in Äther, sehr leicht in heißem Ligroin, Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwer dagegen in kaltem Alkohol. 0.8 g Dimethoxystilbendiamin gaben 0,67 g reines Dibenzylidendimethoxystilbendiamin.

Analyse:

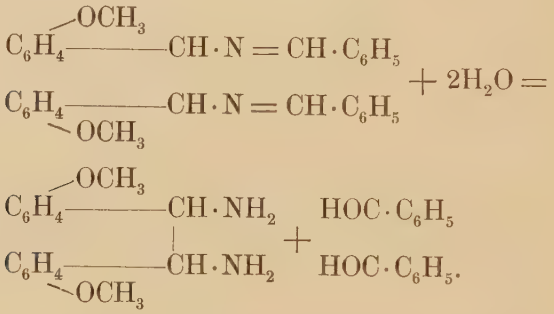
0,1740 g Substanz gab 0,1008 g H_2O und 0,5132 g CO_2.

Gefunden: C = 80,44% H = 6,48%
Berechnet: C = 80,33% H = 6,29%.

Mithin ist die Reaktion folgende:



Das Dibenzylidendimethoxystilbendiamin mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, riecht stark nach Benzaldehyd, spaltet sich mithin durch Aufnahme von 2 Mol. H_2O wieder in 1 Mol. Dimethoxystilbenbendiamin und 2 Mol. Benzaldehyd nach der Gleichung:



Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Dimethoxystilbendiamin.

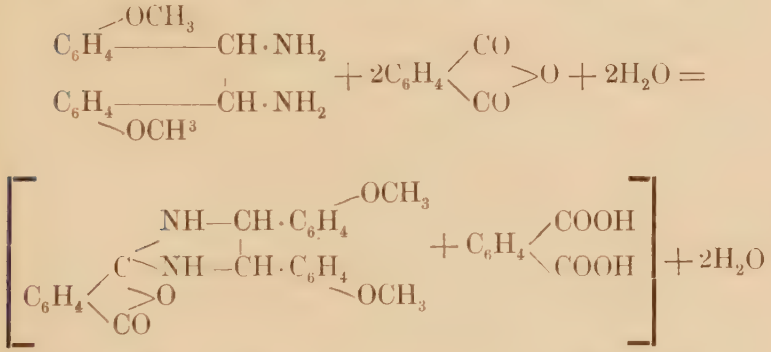
Bei Einwirkung von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 1 Mol. Dimethoxystilbendiamin konnte kein Kondensationsprodukt erhalten werden. Weder durch Verdünnung der alkoholischen Lösung mit Wasser, noch durch Zusatz von Äther zu derselben war eine Kristallisation zu erzielen. Bei einem anderen Versuch ließ ich 2 Mol. Phtalsäureanhydrid (0,28 g) auf 1 Mol. Dimethoxystilbendiamin (0,25 g) einwirken, indem ich die alkoholischen Lösungen vereinigte und kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzte. Alsbald trat eine Fällung ein. Der in mikroskopisch kleinen weißen Kristallen ausgefallene Körper war unlöslich in verdünnter Salzsäure, löslich nach Zusatz von Natronlauge oder Natriumkarbonatlösung und darauffolgendem Erwärmen. 0,25 g Dimethoxystilbendiamin gab 0,42 g Reaktionsprodukt.

Analyse:

0,1547 g Substanz gab 0,0720 g H_2O und 0,3812 g CO_2.

Gefunden: C = 67,20% H = 5,21%
Berechnet: C = 67,57% H = 4,96%.

Demgemäß tritt bei der Reaktion Kondensation zwischen 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol. Dimethoxystilbendiamin unter Austritt von 1 Mol. H_2O und Addition von 1 Mol. Phtalsäure auf folgende Weise ein:



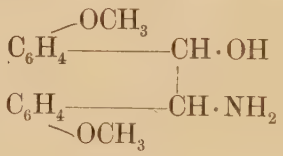
Dieser Körper schmilzt unter Zersetzung bei 257°.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethoxystilbendiamin.

Bei Einwirkung von 2 Mol. salpetriger Säure auf 1 Mol. Dimethoxystilbendiamin bildete sich nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, das entsprechende Glycol, sondern nur die eine NH_2-Gruppe wurde durch die Hydroxylgruppe ersetzt, während die andere NH-Gruppe intakt blieb.

Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 0,5 g Dimethoxystilbendiamin in verdünnter Schwefelsäure wurde eine ebenfalls mit Eis gekühlte Lösung von

0,4 g Natriumnitrit in 15 g Wasser allmählich unter Eiskühlung zugegeben. Hierbei trat reichliche Stickstoffentwicklung ein. Nach mehrstündigem Stehen wurde von einer minimalen, gelblichen, harzigen Absonderung abfiltriert, und das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die abgeschiedene Base wurde mit Äther aufgenommen und aus Ligroin umkristallisiert. Hierbei wurden kleine in Büscheln gelagerte Prismen erhalten vom Schmelzpunkt 134°. 0,5 g Dimethoxystilbendiamin gab 0,1528 g dieses Körpers:



Analyse:

0,1528 g Substanz gab 0,0978 g H_2O und 0,3938 g CO_2.

0,2080 g Substanz gab bei 729 mm Barmeterstand und 19° C. 9,6 ccm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
C = 70,29%	C = 70,28%
H = 7,16%	H = 7,00%
N = 5,17%	N = 5,14%.

Untersuchungen über Amarin und Anisin.

Nachdem ich bei der Darstellung des Anisins für das wasserfreie Anisin den Schmelzpunkt bei 148° gefunden hatte, (Bertagnini[1]) gibt denselben für das 1 Mol. H_2O enthaltende Anisin bei 101° und für das

1) Ann. 88, 127.

wasserfreie bei 109; nach M. Marcel Delépine[1]) schmilzt 1 Mol. H_2O enthaltendes Anisin aus verdünntem Alkohol kristallisiert ebenfalls bei 101°, das wasserfreie aus Benzol auch bei 109°) und da die in der Literatur für Amarin angegebenen Schmelzpunkte auseinandergehen, beauftragte mich Herr Prof. Dr. O. Fischer mit der genauen Feststellung der Schmelzpunkte für Amarin und Anisin.

I. Amarin.

Nach der Darstellungsweise von Bertagnini[2]) erhielt ich im Wintersemester ein Amarin bei 100° schmelzend. Im Sommersemester, also nach mehrmonatlichem Stehen, hatte derselbe Körper den Schmelzpunkt bei 106°. Dieses Amarin, welches durch einfache Umkristallisation erhalten war, wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Er kristallisierte nicht wie Bertagnini angibt in Nadeln, sondern in schönen großen spitzen Rhomboedern und war nicht wasserfrei, sondern enthielt $^1/_2$ Mol. H_2O gemäß folgender Analyse:

0.1682 g Substanz gab 0,0971 g H_2O und 0,5062 g CO_2.

Gefunden: C = 82,08% H = 6,45%
Berechnet: C = 82,03% H = 6,23%.

Darauf wurde das bei 106° schmelzende, im Exsikkator über Schwefelsäure zwei Tage getrocknete Amarin aus getrocknetem Benzol, dem nach der Lösung etwas Ligroin zugegeben war, umkristallisiert. Das Amarin kristallisierte hieraus in schönen weißen

1) Bl. 19, 174.
2) Ann. 88, 127.

langen zu Büscheln gruppierten Nadeln, welche unter dem Mikroskop sich als lange Prismen erwiesen. Diese Prismen schmolzen bei 122°, nach längerem Trocknen im Toluolbade bei 133° und waren nach dem Trocknen wasserfrei.

Analyse:

0,1668 g Substanz gab 0,0932 g H_2O und 0,5148 g CO_2.

Gefunden: C = 84,17% H = 6,25%.
Berechnet: C = 84,50% H = 6,08%,

Das $^1/_2$ Mol. Wasser enthaltende Amarin verlor nach sechsstündigem Erhitzen auf 110° sein Wasser vollkommen und schmolz nachher bei 133°.

Analyse:

0,2712 g Substanz verlor 0,0078 g H_2O.
Gefunden: 2,88% H_2O.
Berechnet: 2,92% H_2O.

Um die bei 126° schmelzende allotrope Modifikation des Amarins zu erhalten, wurde Amarin (106°) nach Claus vier Stunden mit Wasser gekocht. Das so behandelte Amarin wurde 24 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt lag jetzt nicht, wie Claus angibt, bei 126°, sondern bei 133°. Aus absolutem Äther hatte diese „Modifikation“ nicht, wie Claus angibt, den Schmelzpunkt 100°, sondern sie schmolz nach wie vor bei 133°. Ein wiederholter Versuch bestätigte den beim ersten Mal erhaltenen Befund.

Analyse:

0,1744 g. ergab 0,0962 g H_2O und 0,5400 g CO_2.
Gefunden: C = 84,44% H = 6,17%.
Berechnet: C = 84,50% H = 6,08%.

Das mit Wasser gekochte Amarin (106°) hatte mithin durch diese Behandlung das halbe Molekül Wasser verloren, was auch durch eine Wassergehaltsbestimmung bestätigt wurde. Nach dreistündigem Erhitzen des Amarins (133°) auf 110° trat keine Gewichtsabnahme ein.

Amarin vom Schmelzpunkt 106° hatte nach Umkristallisation aus absolutem Äther auch den Schmelzpunkt 133°.

Nach diesen Untersuchungen steht fest, daß überhaupt nur zwei Arten von Amarin existieren, die eine mit $^1/_2$ Mol. H_2O vom Schmelzpunkt 106° und die andere wasserfreie vom Schmelzpunkt 133°.

Interessant ist die Tatsache, daß Amarin mit $^1/_2$ Mol. H_2O durch Kochen mit Wasser in das wasserfreie übergeht und durch Umkristallisieren aus wasserhaltigem Lösungsmittel wieder $^1/_2$ Mol. H_2O aufnimmt und an wasserfreie Lösungsmittel wieder das Kristallwasser abgibt.

II. Anisin.

Nach der von Bertagnini[1]) angegebenen Darstellungsweise, wurde, wie oben bereits erwähnt, ein wasserfreies Anisin durch Auskristallisieren aus heißem Benzol, dem etwas Ligroin zugegeben war, erhalten. Dasselbe hatte den Schmelzpunkt 148°.

Um das wasserhaltige Anisin zu erhalten, wurde das wasserfreie aus heißem verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es schieden sich hierbei farblose mikroskopisch kleine undeutlich erkennbare Prismen aus vom Schmelzpunkt 118°. Läßt man das bei 118° ge-

[1]) Ann. 88, 127.

schmolzene Anisin im Schmelzröhrchen wieder erkalten und nimmt von neuem den Schmelzpunkt, so liegt derselbe bei 148°. Nach der Analyse enthält das bei 118° schmelzende Anisin 1 Mol. H_2O.

Analyse:

0,1638 g Substanz gab 0,0982 g H_2O und 0,4262 g CO_2.

Gefunden: C = 71,01% H = 6,70%.
Berechnet: C = 70,89% H = 6,44%.

0,2343 g Substanz bei 110° mehrere Stunden erhitzt gab bis zur Gewichtskonstanz erhitzt 0,0099 H_2O.

Gefunden: 4,22% H_2O.
Berechnet: 4,43% H_2O.

Anisin vom Schmelzpunkt 148° mehrere Stunden mit Wasser gekocht, hatte nach mehrstündigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 118°, nimmt mithin hierbei wieder 1 Mol. H_2O auf.

Analyse:

0,1599 g Substanz gab 0,0936 g H_2O und 0,4148 g CO_2.

Gefunden: C = 70,75% H = 6,54%.
Berechnet: C = 70,89% H = 6,44%.

Beim Erhitzen auf 110° verliert der Körper auch 1 Mol. H_2O und schmilzt nachher wieder bei 148°.

Während also Amarin durch Kochen mit Wasser $^1/_2$ Mol. H_2O verliert, nimmt Anisin bei gleicher Behandlung 1 Mol. H_2O wieder auf.

Neue Darstellungsweise des Isoamarins.

Bei den vielen von mir ausgeführten Versuchen zwecks Aufspaltung des Imidazolringes im Amarin

und Gewinnung der bisher nur durch Reduktion mittels Natrium erhaltenen Benzylidenverbindung, wurde die Beobachtung gemacht, daß beim Kochen am Rückflußkühler einer Lösung von Amarin, Benzylamin und Natriumalkoholat sich ein Körper bildete, der bei 200° schmolz und sich als Isoamarin herausstellte.

Die besten Ausbeuten wurden erzielt, wenn man nur Amarin mit Natriumalkoholat sechs Stunden im Bombenrohr auf 160° erhitzte.

3 g Amarin (106°) wurden in 5 g absoluten Alkohols, in dem 0,3 metall. Natrium gelöst war, gelöst. Die Lösung wurde fünf Stunden im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt der Röhre im Wasserbade erhitzt, wobei das in schönen Nadeln bereits auskristallisierte Isoamarin wieder in Lösung ging. Aus der mit wenig Wasser verdünnten Lösung kristallisierte bald das Isoamarin aus, welches mit Wasser gewaschen und nochmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Aus 3 g Amarin wurden 1,6 g analysenreines Isoamarin vom Schmelzpunkt 200° erhalten.

Analyse:

0,1463 g Substanz gab 0,0818 g H_2O und 0,4534 g CO_2.

0,1850 g Substanz gab bei 727 mm Barometerstand und 18° C. 15,8 ccm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
C = 84,52%	C = 84,50%
H = 6,25%	H = 6,08%
N = 9,59%	N = 9,42%.

Darstellung von Isoanisin.

Die Darstellung von Isoanisin wurde in analoger Weise ausgeführt, wie die eben beschriebene von Isoamarin. Die Ausbeute war hier bei 165° am besten. Höhere Temperaturen verursachten Verharzung. Eventuell entstandenes Harz entfernt man, indem man die alkoholische Isoanisinlösung zur Trockne auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wird in Benzol gelöst und mit wenig Ligroin versetzt. Hierbei scheidet sich das Harz an der Gefäßwandung ab. Aus dem Filtrat kristallisiert nach Konzentration der Lösung durch Eindampfen immer noch etwas unreines Isoanisin aus, welches aus verdünntem Alkohol in schönen weißen zu Büscheln gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt 157° kristallisiert, welche unter dem Mikroskop sich als Prismen herausstellen. 4 g Anisin gaben 2,1 g reines Isoanisin. Aus trocknen Benzol kristallisiert Isoanisin ebenfalls in schönen feinen glänzenden Nadeln (unter dem Mikroskop Prismen) aus Benzol-Ligroin in großen dicken Prismen vom Schmelzpunkt 157.

Analyse:

0,1660 g Substanz gab 0,0978 g H_2O und 0,4513 g CO_2.

0,1563 g Substanz gab bei 739 mm Barometerstand und 26° C. 10,5 ccm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet,
C = 74,14%	C = 74,17%
H = 6,59%	H = 6,23%
N = 7,20%	N = 7,23%.

Die von Japp und Moir als einfachste angeführte Methode (vgl. theoret. Teil) zur Darstellung des Iso-

amarins ist beim Anisin unbrauchbar, da bei 340° sich das salzsaure Anisin schon vollständig zersetzt. Mit der schwarzbraunen verkohlten Masse war mit Äther nichts mehr anzufangen.

Da das Isoanisin nach der von Japp und Moir für Isoamaringewinnung angeführten Methode zur Kontrolle nicht dargestellt werden konnte, wurde zum Vergleich das Pikrat des Anisins und das des Isoanisins noch dargestellt. Ersteres kristallisiert in schön gelb gefärbten flachen Plättchen vom Schmelzpunkt 184°, letzteres in mikroskopisch kleinen, gelben undeutlichen Kristallen vom Schmelzpunkt 148°.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. Universität Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer für die überaus liebenswürdige Unterstützung durch Rat und Tat bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen an dieser Stelle meinen ergebensten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Lebenslauf.

Georg Prause wurde am 15. April 1879 zu Breslau geboren als Sohn des Kaufmanns Franz Prause und dessen Frau Berta, geb. Bamberger. Ich bin katholischer Konfession. Ich besuchte bis März 1896 das Kgl. St. Matthias-Gymnasium zu Breslau und wandte mich nachher der Apothekerlaufbahn zu. Nach dreijähriger Lehrzeit in der Kgl. Hof- und Feldapotheke zu Breslau und abgelegter Prüfung als Apothekergehilfe war ich als solcher drei Jahre (in Kassel, Köln, Hamburg, Bern, Montreux [Schweiz] und Nervi [Italien]) tätig. Ich studierte Pharmazie Sommer-Semester 1902 und Winter-Semester 1902/03 in Breslau und Sommer-Semester 1903 in Erlangen. Am 4. November 1903 bestand ich das Apothekerstaatsexamen und widmete mich nachher in Erlangen dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie. Am 4. Mai 1905 legte ich das Verbandsexamen, am 12. Dezember 1906 das Nahrungsmittelchemikerexamen und am 2. Mai 1907 das Doktorexamen in Erlangen ab.